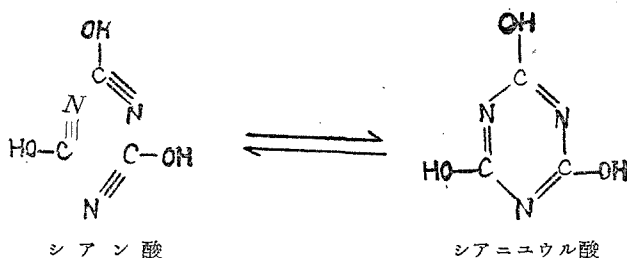


# シアニウール酸の合成並にシアニウール酸 一ホルマリンの縮合に関する研究 (第一報) メラミンよりシアニウール酸の合成

佐 藤 誠

工 学 部 応 用 化 学 科

シアニウール酸はトリアジン化合物に属するもので、その構造は次の如く考へられている。



第一図

此のシアニウール酸の合成法としては現在迄に種々の方法が提出されている。<sup>1).2).3).4).5).6).7).</sup>

一方同じくトリアジン核を有する化合物と考へられているものにメラミンがある。メラ

ミンの-NH<sub>2</sub>基を-OH基に置換すればシアニウール酸が得られる事は現在一般に認められているメラミンの構造より容易に考へられる事である。そこでメラミンの直接加水分解によるシアニウール酸の合成を行い、硝酸を用いて好収量で得られる事を見出したので、その結果に就き報告する。

## I 実験方法

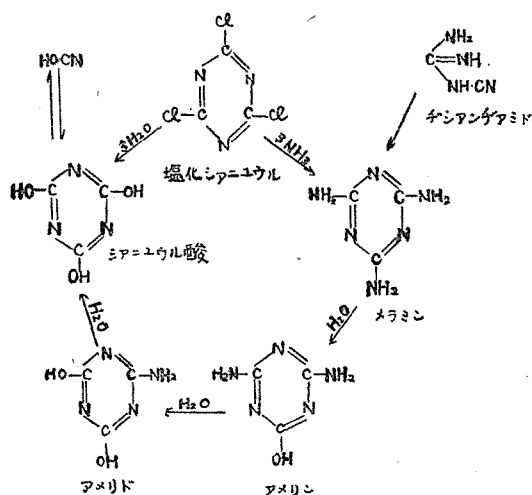
メラミン及びシアニウール酸の間の関係は次の如く考へられる。

第2図に見る如くメラミンを加水分解して行けばアメソン、アメソドを経てシアニウール酸になることがわかる。加水分解する方法として次の如き方法がある。即ち

- メラミンをジアゾ化して加水分解する法。
- 亜硝酸で分解する方法。
- ブハラーの反応を利用する方法
- メラミンを脱アムモニアすると共にハロゲン化し後アルカリ又は水で分解する法。

V) 直接に加水分解する方法。

之等の中V).の方法で最も好結果を得た。



第二図

## II 加水分解觸媒

1) 普通加水分解觸媒として用いられる次の酸及びアルカリに就き実験を行つた。即ち  
酸として塩酸、硫酸、硝酸

アルカリとして苛性ソーダ、苛性カリ

第 一 表

実験 番号	觸 媒	觸媒濃度	反應時間	反應溫度	圧 力	シアニユール酸 生 成 状 況
1 *	NaOH	15 %	5 <sup>hr</sup>	150~160 °C	5 <sup>atm</sup>	シアニユール酸の 生成認められず
2 *	NaOH	15	3	150~160	5	全 上
3	NaOH	15	10	沸 騰 点	常圧	全 上
4	KOH	18	10	〃	〃	全 上
5	HCl	12	10	〃	〃	一部シアニユール 酸の生成を認め
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16	10	〃	〃	全 上
7	HNO <sub>3</sub>	20	10	〃	〃	半分以上シアニユ ール酸に変化

メラミン 10 g 各濃度の酸又はアルカリ溶液 100 C.C.

\* は オートクレーブ使用

加へた酸及びアルカリの規定濃度を大体一定になる様にし、又試料のメラミンは何れの場合も一定量 (10 g) 宛とつた。従つて各觸媒の能力が大体比較し得るものと考へられる。

第一表に見るようにアルカリより酸が有効であり、酸の中でも特に硝酸が有効であることが認められる。

## 2) 硝酸の觸媒作用

第一表の結果より硝酸が他の酸に比し特にすぐれた能力を有することは、單に硝酸が水溶液中で生ずるプロトンの作用のみで接觸作用が行はれているのでないことは容易に考へられる。

i) 硝酸の酸化作用 硝酸は他の酸と異り酸化作用を有する酸である。この酸化作用が硝酸の接觸作用に大きく影響しているものと考へ種々の酸化剤を用いて実験を行つた。

第 二 表

実験 番号	觸 媒	觸 媒 濃 度	反應時間	反應溫度	圧 力	シアニユール酸 生 成 状 況
1	KClO <sub>3</sub> + HCl	KClO <sub>3</sub> .....5g 15% HCl...100c.c.	7 <sup>hr</sup>	沸騰点	常圧	僅か認められる 程度
2	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NaOH	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....5g 15% NaOH...100c.c.	7	全上	全上	全く認められず
3	KMnO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub> .....5g 15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ...100c.c.	7	全上	全上	僅かに認められ る程度

使用した酸化剤は夫々酸化力に差があることは勿論であるが、塩酸、硫酸及び苛性ソーダと共に酸化剤を加へて反応させてもシアニユール酸生成には何等好結果を得るに到らず

單獨に用いた場合と殆んど同じ結果を得た。

これより硝酸の接觸作用に其の酸化力はたいして影響を及ぼさないことを知る。

#### ii) 亜硝酸の作用

硝酸中の亜硝酸の検出を行つた所、その存在を認めたので、この亜硝酸を尿素で分解して硝酸のみでシアニユール酸の生成を行つた。

第 三 表

実験 番号	觸 媒	觸 媒 濃 度	反 応 時 間	反 応 温 度	圧 力	シアニユール酸 生 成 状 況
1	HNO <sub>3</sub> (HNO <sub>2</sub> 含まず)	30% HNO <sub>3</sub> ...200c.c. (尿素 10g)	7.5 <sup>hr</sup>	沸騰点	常圧	普通のHNO <sub>3</sub> と 同じ程度
2	NaNO <sub>2</sub> + HCl	NaNO <sub>2</sub> .....20g 20% HCl...200c.c.	10.5	全上	全上	一部生成するに 過ぎず
3	全 上	NaNO <sub>2</sub> .....15g 20% HCl...200c.c.	全上	全上	全上	全 上
4	全 上	NaNO <sub>2</sub> .....10g 20% HCl...200c.c.	全上	全上	全上	全 上

以上の結果より硝酸中に含まれる亜硝酸の影響は殆んどないものと推定される。

iii) 硝酸イオンの作用 硝酸の NO<sub>3</sub> イオンが接觸作用に役割を持つか否かに就き次の実験を行つた。

第 四 表

実験 番号	觸 媒	觸 媒 濃 度	反 応 時 間	反 応 温 度	圧 力	シアニユール酸 生 成 状 況
1	NaNO <sub>3</sub> + HCl	NaNO <sub>3</sub> .....26g HCl.....100c.c.	7.0 <sup>hr</sup>	沸騰点	常圧	HNO <sub>3</sub> と同じ
2	NaNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaNO <sub>3</sub> .....26g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....100c.c.	全上	全上	全上	全 上

HCl.....sp.g. 1.09. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.....sp.g. 1.17

第四表に見る如く NO<sub>3</sub> イオンの作用が大きな役割を持つことを知る。

以上の結果より硝酸がすぐれた觸媒能力を有することは、メラミン、アメリン、アメリドの硝酸塩が反応系の硝酸水溶液中によく溶けて均一系の反応を行つていることが反応の進行に有利であることが考へられる。一方塩酸、硫酸を用いた場合メラミン、アメリン、アメリドの塩は全部は溶解せず、反応は不均一系の反応として行はれ、アルカリの場合も同様でそのために反応が妨害されるものと考へられる。

### Ⅲ シアニユール酸の検出、確認及びメラミンとの分離

本実験に用いた検出、確認、分離法は次の如くである。

i) 検出 銅アムモニアによる着色<sup>9)</sup> 試料に銅アムモニア濃溶液を加へ 2~3 分間沸騰した後放冷すると RV—VR の特有な沈澱を生ずる。生成物は [C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·Cu<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> で稀硝酸により容易に分解しシアニユール酸を再生する。

ii) 確認 シアニユール酸を五塩化燐と共に封管中で加熱すると塩化シアニユール(m.p. 146°C)が生成される<sup>10)</sup>。此の方法によりメラミンの加水分解生成物の m.p. を測定しシアニユール酸なることを確認した。

iii) 分離 メラミン、シアニユール酸及び中間体の分離法は未だ適当な方法が発表され

ていないため次の方法を用いた。

銅アムモニアによる方法 検出に用いた方法でミラミン、シアニユール酸の混液よりシアニユール酸のみを沈澱せしめ、後沈澱物を稀硝酸で分解しシアニユール酸を得る。

鉛錯による方法 試料を熱湯に溶解し之に鉛錯を加へ生ずる白色沈澱を濾過し稀硝酸で分解しシアニユール酸を得る。濾液を冷却するとメラミンが析出する。猶メラミン分解生成物中の中間体は酸溶液中に溶存するので試料中には存在しない。

#### IV 硝酸の濃度、反応時間とシアニユール酸生成率

前述の如く硝酸が非常に有効な事を知つたので反応時間を 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 時間の 4 通りとし之等各反応時間毎に硝酸濃度とシアニユール酸生成率との関係を調べた。其の方法は 300c.c. 丸底フラスコにメラミン 10.5 g を採り、之に硝酸溶液 100 c.c. を加へ逆流冷却器を附しアスベスト金網上で加熱沸騰せしめる。結果を表示すれば次の如くなる。

第 五 表 反応時間 = 10時間

HNO <sub>3</sub> 濃度%		15	20	30	40	50	60	70
シアニユール酸	g	2.5	3.1	6.0	5.6	6.7	3.8	0.15
	%	23.8	29.5	57.1	53.5	63.8	36.2	1.4
メラミン	g	4.0	3.4	2.9	1.1	0.7	—	—
	%	38.1	32.4	27.7	10.5	6.7	—	—

第 六 表 反応時間 = 7.5時間

HNO <sub>3</sub> 濃度%		20	25	30	35	40	45	50	60
シアニユール酸	g	1.5	3.3	5.2	8.3	8.2	6.5	4.6	3.8
	%	13.6	31.4	49.5	79.0	78.1	61.9	43.8	36.2
メラミン	g	5.6	3.6	—	2.8	—	—	0.7	0.3
	%	53.3	35.9	—	26.8	—	—	6.7	2.9

第 七 表 反応時間 = 5 時間

HNO <sub>3</sub> 濃度%		20	25	35	40	45	50	60	70
シアニユール酸	g	痕跡	0.32	4.48	5.0	3.5	2.4	1.8	痕跡
	%	0	3.1	42.7	47.6	33.3	22.9	17.1	0
メラミン	g	4.3	—	2.0	—	0.5	—	痕跡	痕跡
	%	41.0	—	19.1	—	4.8	—	0	0

第八表 反応時間 = 2.5時間

HNO <sub>3</sub> 濃度%		25	30	40	45	50	55	70
シアニウル酸	g	痕跡	0.72	2.0	2.71	3.8	4.3	2.4
	%	0	7.0	18.2	24.9	36.2	41.0	22.8
メラミン	g	3.5	—	2.1	—	0.95	痕跡	痕跡
	%	34.8	—	20.0	—	9.0		0

第五一八表中%は使用メラミンに対する百分率を示すものである。

上表及びこれらを図に画くと次の事が知られる。即ち

1) シアニウル酸生成曲線は一つの山を画く。この事は一旦生成したシアニウル酸が硝酸のため分解され、硝酸の濃度が大なるにつれてこの分解反応が激しくなるため極大点を生ずるものと考へられる。

2) シアニウル酸生成曲線の極大点は反応時間が短くなるに従つて右に移動する。この事は硝酸濃度が大なる程シアニウル酸生成の反応速度が大であり一旦出来たシアニウル酸の分解も反応時間が大なる程大となるためと考へられる。

3) 極大点の高さと反応時間との間には反応時間が大なるにつれて高さも大となるが成る程度以上長くなると遂に極大点の高さが低くなる。之よりも2)と同様の事が考へられる。

4) メラミンの減少率は最初急激に減少し後次第に緩かと成る。然しシアニウル酸の生成率は之に應じて増加していない。一方メラミンの減少率は反応時間に無関係に概ね一定である。これらの事よりメラミン → アメリンの反応は反応速度が大で容易に進行するがアメリン → アメリド → シアニウル酸の反応が困難で結局メラミン → シアニウル酸の反応速度は中間体 → シアニウル酸の反応速度に支配されるものと考へられる。

#### V 硝酸濃度とシアニウル酸の分解率

前實驗により一旦生成したシアニウル酸の分解が行はれている事が明らかとなつたので硝酸濃度と分解率との關係を求めた、即ち 300c.c. の丸底フラスコにシアニウル酸 10 g をとり硝酸溶液 100c.c. を加へ逆流冷却器を附し加熱沸騰せしめた。

第九表 反応時間 = 7.5時間

HNO <sub>3</sub> 濃度%	試料 (g) シアニウル酸	残量 (g)	減量 (分解量) (g)	分解率 (%)
30	10	8.92	1.08	10.8
40	10	8.33	1.67	16.7
50	10	7.58	2.42	24.2
60	10	7.04	2.96	29.6

$$\text{分解率} = \frac{\text{減量 (g)}}{\text{試料 (g)}} \times 100 (\%)$$

第九表に見る如く、反応時間を一定とすれば分解率は使用した硝酸の濃度に比例する。

## VI シアニウルの生成

前述の考察に基づき、生成したシアニウルの分解をなるべく防ぐため適当時間に生成する結晶を取出しつゝ反応せしめた場合収率が如何に改善されるかを見るため 300 c.c. 丸底フラスコにメラミン 10.5 g を取り 硝酸 100 c.c. を加へ逆流冷却器を附し加熱沸騰せしめ、析出してくる結晶を適当時間に取出しつゝ反応せしめた。

第十表 硝酸 = 30%

	時 間 (分)	結 晶 量 (g)	收 率 (%)	全 收 率 (%)
開 始	0			
溶 解	45			
結晶析出	140			
1	200	1.93	18.1	47.5
2	255	0.98	9.3	56.8
3	325	0.98	9.3	66.1
4	410	0.75	7.1	73.2
5	525	0.46	4.4	77.6
6	565	0.08	0.8	78.4
7	冷却	3.03	29.1	
計	565	8.21	78.4	78.4

第十一表 硝酸 = 40%

	時 間 (分)	結 晶 量 (g)	收 率 (%)	全 收 率 (%)
開 始	0			
溶 解	80			
結晶析出	210			

シアニウル酸の合成並にシアニウル酸—佐 藤

1	240	1.86	17.8	43.4
2	270	0.51	4.9	48.3
3	330	0.83	7.9	56.2
4	390	1.38	13.1	69.3
5	450	0.47	4.5	73.8
6	500	0.49	4.7	78.5
7	冷却	2.69	25.6	
計	500	8.23	78.5	78.5

第十二表 硝酸 = 50%

	時 間 (分)	結 晶 量 (g)	收 率 (%)	全 收 率 (%)
開 始	0			
溶 解	65			
結晶析出	135			
1	165	0.64	6.1	31.6
2	195	1.04	9.9	41.5
3	225	0.58	5.5	47.0
4	255	0.47	4.5	51.5
5	285	0.25	2.4	53.9
6	345	0.85	8.1	62.0
7	405	0.55	5.2	67.2
8	465	0.51	4.9	72.1
9	525	0.20	1.9	74.0
10	585	0.24	2.3	76.3
11	605	0.29	2.8	79.1
12	冷却	2.67	25.5	
計	605	8.29	79.1	79.1

第十三表 硝酸 = 60%

	時 量 (分)	結 晶 量 (g)	收 率 (%)	全 收 率 (%)
開 始	0			
溶 解	65			
結晶析出	185			
1	240	1.53	14.6	44.8
2	270	0.27	2.6	47.4
3	300	0.41	3.9	51.3
4	330	0.20	1.9	53.2
5	360	0.31	3.0	56.2
6	390	0.36	3.4	59.6
7	420	0.55	5.2	64.8
8	450	0.18	1.7	66.5
9	480	0.11	1.0	67.5
10	冷却	3.17	30.2	
計	480	7.09	67.5	67.5

以上の結果より次の事が知られる。

1) 析出する結晶を取出した場合と然らざる場合とを比較すれば第十四表の如く成る。

第十四表 反應時間同じ場合の比較

HNO <sub>3</sub> 濃度%	30	40	50	60
結晶を取出しつゝ反應	78.4	78.5	79.1	67.5
結晶を取出さずに反應	51.5	78.1	63.8	36.2

表より明かなる如くシアニユール酸の生成率は相当によく成つてゐることが解る。

2) シアニユール酸の分解を防いだ場合は硝酸の濃度の影響が少くなり約 80 % 附近の生成率を取る様に成る。

3) 結晶を取出しつゝ反應せしめた場合には最後に未反應のメラミンが全然なく成り分離操作が不必要と成る。

4) 又シアニユール酸の溶解度がメラミン、アメリン、アメリド等により影響されないが又は影響が甚だ小であると假定すれば前表の冷却時に析出せるシアニユール酸の量を各反應時間毎の生成量に加へていく時は各反應時間に於けるシアニユール酸の生成状況が大体窺はれる。之が前表の全收率で最初に急激に増加するも後次第に一定値に近づくこと並



に時間による極大点がなくなることを知る。

#### VII メラミンと硝酸との割合

以上の実験に於てはメラミン 10.5g に硝酸 100c.c. として行つた。尙硝酸溶液中の硝酸のモル数は 15% 硝酸 100c.c. の時約  $\frac{1}{4}$  モルである。メラミンと硝酸との反応は最初メラミンの硝酸塩を作ることが考へられるのでモル比で 1:3 以上にするように 15% 硝酸 100c.c. を用いた。尙これより薄い場合にはシアニユール酸の生成が極めて少いので 15% ~ 70% の硝酸を用いた。硝酸の濃度が大となるにつれ硝酸の量を減らしてもよい事が容易に考へられる。實際 30 ~ 50% 硝酸の場合は 70 ~ 80c.c. に減じてもシアニユール酸の生成率の低下は認められなかつた。

#### VIII 結 論

以上の実験によりメラミンより略々定量的にシアニユール酸を得る方法を見出した。この方法は従來の諸方法に比較する時は操作が極めて簡單である上に收率も極めてよい。

又尿素より従來の方法で作つたシアニユール酸とメラミンの加水分解生成物が同一物であることを確認しメラミンが其の構造中にトリアジン核を有することを確認し得た。

終りに臨みる御指導を戴いた恩師東京工業大学杉野教授並に実験に熱心に従事された眞板邦次、村川茂、石田秀一、池田邦郎の諸君に心より御禮申上げる。尙文部省科学研究費の援助を仰いだ。(昭 24 年 5 月電気化學会で講演)

#### 文 献

- 1) Richter : Org. Chem. 1 521 (1936)
- 2) 後藤格次 : 有機化学 328 (1946)
- 3) Bull. Soc. Chim. IV 15 140 (1914)
- 4) Monatsh. 8 65 (1887)
- 5) Ber. 29 R. 866
- 6) J. Am. Chem. Soc. 41 1241 (1919)
- 7) Ber. 67 1028 (1934)
- 8) A method of the identification of pure org. comp. II. 84.
- 9) Ann. 116 357
- 10) 千谷利三 : 無機化學 II. 476 (1948)

#### STUDJE ON THE CYANURIC ACID AND CYANURIC ACID-FORMAIL RESINS (Part 1)

##### Preparation of cyanuric acid from melamine

Makoto SATO

(Department of applied chemistry, Facnlty of Engineering.)

This paper gives the new method for the preparation of cyanuric acid.

It contains 5 sections as follows :

- (1) On the catalysts for the Hydrolysis of melamine.

- (2) On the identification of cyanuric acid and the method for the separation of cyanuric acid from melamine
- (3) On the effect of the concentration of nitric acid and reaction intervals.
- (4) On the decomposition of cyanuric acid by nitric acid.
- (5) On the new method for the preparation of cyanuric acid.

# 正 誤 表

頁	行	(誤)	(正)
1	17	測	トル
1	19	定	測定
5	10	"	乾板
19	実験方法4	アメソン アメソド	アメリン アメリド
20	2	ミラミン	メラミン
27	5	1:3以上にするように	1:3以上になるように
27		STUDJE	STUDIES
		FORMAIL	CYANURIC ACID-FORMALIN
30	上より11	90g	60g
31	下より2	1.5モル	0.15モル
33	第5表の下1	実験5	実験7
48	8	明かなとおり $V_2$ が	明かなとおり $\bar{V}^2$ が
48	最後	$y + \epsilon k / m^2 \alpha^2 = t^2$	$y + \epsilon k / m^2 \alpha^2 = t_2$
49	終りから11	$H \left\{ \sqrt{2m\alpha} \right\}$	$H_n \left\{ \sqrt{2m\alpha} \right\}$
54	終りから11, 17	nobal	nodal
55	20	2.660	2660
55	6	$\varphi = ue^{ikz + ikt}$	$\varphi = ue^{ikx + ikt}$
56	7	係	系
56	7	諭	輸
56	終から10	$\frac{+\tau}{\mu} = 82.6 \text{ per sec.}$	$\frac{+\tau}{\mu} = 82.6$
57頁			欠番
58頁			欠番
60	4	$\frac{E \frac{C_1}{C_0}}{\sqrt{\frac{1}{\omega^2 C_0^2} + R^2}}$	$\frac{E \frac{C_1}{C_0}}{\sqrt{\frac{1}{\omega^2 C_0^2} + R^2}}$
60	下 4	$\cos (\omega - \varphi)$	$\cos (\omega t - \varphi)$
61	1	又 $\frac{penax}{P} \doteq 2\omega C_0 Z$ であるから $pe$ の	又 $\frac{pe \ m_{xx}}{P} \doteq 2\omega C_0 Z$ であるから $p_e$ の
61	5	$\frac{C_1}{C_0} E_m = E'_m$ とすると	$\frac{C_1}{C_0} E_m = E'_m$ とすると
61	9	但し, $E_{Lk} = \sqrt{R^2 + k^2} L^2$	但し $Z_{Lk} = \sqrt{R^2 + k^2} L^2$
61	下 8	$P \doteq \frac{1}{8} \frac{E_m^2 R}{R}$	$P \doteq \frac{1}{8} \frac{E_m^2}{R}$
63	4	無い, 回転数の	無いが, 回転数の
64	2	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C}; = \sqrt{R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}}$	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C}; Z = \sqrt{R^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}}$